BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ORTHONITROSULFANILSÄURE

UND

EINIGER DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOS. ZD. LERCH

AUS SMÍCHOV (BÖHMEN).

PRAG

DRUCK VON DR. ED. GRÉGR. — SELBSTVERLAG.

1888.

BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DER

ORTHONITROSULFANILSÄURE

UND

EINIGER DERIVATE DERSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

JOS. ZD. LERCH

AUS SMICHOV (BÖHMEN).

PRAG

DRUCK VON DR. ED. GRÉGR. — SELBSTVERLAG.

1888.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548826_0064

Die Arbeit wurde während des Wintersemesters 1887—88 im chemischen Laboratorium der Universität Basel ausgeführt.

Hier nun sei es mir eine freudige Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor PICCARD für sein reges Interesse an den Arbeiten, Herrn Professor NIETZKI für seine unermüdliche Beihülfe und Güte, mit denen Er mich stets beehrte, die Versicherung meines wärmsten Dankes auszusprechen.

Einleitung.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Aminbasen lassen sich nur schwierig Nitroproducte gewinnen. Dieselben werden jedoch leicht nach A. W. Hofmann erlangt, wenn man die Acetylderivate der Amine verwendet.

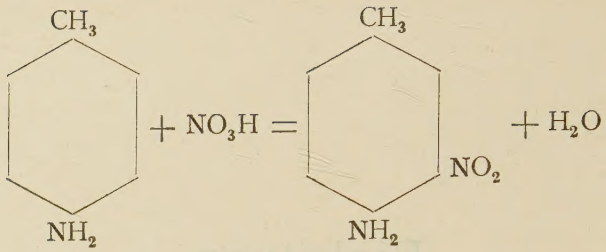
Solche Acetylderivate konnten aus den Amidobenzolsulfosäuren weder durch Einwirkung von Acetylchlorid noch von Essigsäureanhydrid erhalten werden. Sie wurden jedoch erst vor nicht langer Zeit von R. Nietzki und Th. Benckiser[1]) dargestellt, indem sie die Beobachtung machten, dass sich die Salze der Amidosulfosäuren leicht durch Essigsäureanhydrid acetyliren lassen.

Ferner zeigte Nietzki und Benckiser,[2]) dass auch in diesem Falle, eine Nitrogruppe leicht in die Acetylderivate eingeführt werden kann. Sie giengen von der Sulfanilsäure aus, in der die Parastellung bestimmt ist, führten dieselbe in die Acetylsulfanilsäure über, aus der sie durch Salpetersäure eine Orthonitrosulfanilsäure erlangten, deren Stellung sie durch Abspaltung der Sulfogruppe bewiesen, indem sie hiebei Orthonitranilin erhielten.

Dies war überdies vorauszusehen, da Beilstein und Kuhlberg[3]) schon die Beobachtung machten, dass bei besetzter Parastelle die Nitrogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe trete. Sie erhielten durch Einwirkung von Salpetersäure auf Paraacetyltoluidin Orthonitrotoluidin.

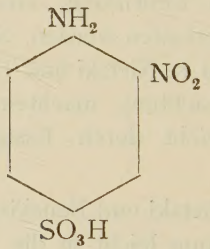
---

[1]) B. B. XVII. 707.
[2]) B. B. XVIII. 294.
[3]) Ann. 155. 23.



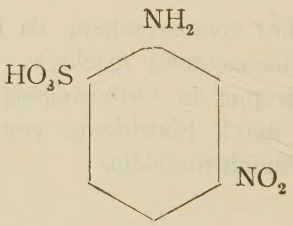
Von den 10 theoretisch möglichen isomeren Nitroamidobenzolsulfosäuren oder Nitranilinsulfosäuren sind nur drei Säuren bekannt:

1. die Orthonitranilinparasulfosäure, welche man kurz als Orthonitrosulfanilsäure bezeichnet. Sie wurde zuerst von Goslich [1]) durch Kochen der Orthonitrobrombenzolparasulfosaüre mit Ammoniak erhalten. Ihr kommt demnach folgende Formel zu:



Sie wurde dann von Nietzki und Benckiser [2]) durch Nitrirung des Acetanilides gewonnen.

2. die Metanitranilinorthosulfosäure, welcher folgende Formel zukommt:

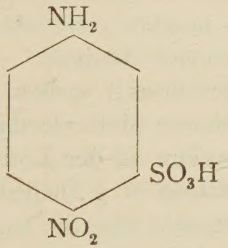


[1]) Ann. 180. 102.

[2]) Sie stellten nur das Kalisalz dar. B. 18. 294.

Diese Verbindung wurde zuerst von Post und Hardtung [1]) durch Erhitzen von Metanitranilin mit rauchender Schwefelsäure auf 160° erhalten. Später stellte Limpricht [2]) durch Erhitzen von Metanitranilin mit Schwefelsäurechlorhydrin ebenfalls eine Nitroamidobenzolsulfosäure dar. Nachdem er die Stellung als Metanitranilinorthosulfosaüre bewies, stellte er die Identität mit der von Post und Hardtung erhaltenen Säure fest, der demnach ebenfalls dieselbe Stellung zukommt.

3. die Paranitranilinmetasulfosäure



welche von Thomas [3]) durch Erhitzen von Metetabromnitrobenzolsulfosäure mit alkoholischem Ammoniak auf 160° dargestellt wurde.

In vorliegender Arbeit wurde die Orthonitranilinparasulfosäure und einige Derivate derselben näher untersucht.

---

[1]) Ann. 205. 102.
[2]) B. 18. 2185.
[3]) Ann. 186. 132.

I. Orthonitrosulfanilsäure.

Die Säure wurde bereits von Goslich [1]) durch Erhitzen der Orthonitrobenzolparasulfosäure mit alkoholischem Ammoniak auf 180° erhalten. Er beschrieb sie als nicht krystallisirend und unterwarf dieselbe keiner Analyse.

Nietzki und Benckiser [2]) stellten später auch das Kalisalz derselben auf eine andere Methode dar. Sie setzten ein Molekül rauchender Salpetersäure zu der Lösung von 1 Theil paraacetanilidsulfonsauren Natron in 5 Theilen Vitriolöl. Später giengen sie direkt vom Acetanilid aus. Sie trugen 1 Theil Acetanilid in 4 Theile rauchender Schwefelsäure, worauf sie die Lösung nach mehrstündiger Digestion am Wasserbade mit 1 Theile concentrirter Schwefelsäure vermischten. Zu dieser schwefelsauren Lösung der Nitrosulfanilsäure setzten sie unter guter Kühlung 1 Molekül rauchender Salpetersäure hienzu. Das Gemisch gossen sie auf Eis, und übersättigten dann die stark saure Lösung mit Kalk. Das entstandene leicht lösliche Kalksalz trennten sie hierauf vom Gips, und concentrirten die Lösung desselben durch Eindampfen. Diese concentrirte Lösung des Kalksalzes übersäuerten sie neuerdings mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirten vom abgeschiedenen Gips und übersättigten mit kohlensaurem Kali. Sie stellten jedoch nicht die freie Säure, sondern nur das Kalisalz derselben dar, welches sie der Analyse unterwarfen.

Um die freie Säure darzustellen, schlug ich einen ähnlichen, jedoch etwas modificirten Weg ein.

1 Theil Acetanilid wird zu kleinen Portionen, in 3 Theile rauchender Schwefelsäure von circa 20% Anhydrid, mit der Vorsicht eingetragen, dass sich das Gemisch nicht zu stark er-

---

[1]) Ann. 180. 102.

[2]) B. 18. 294.

wärme. Nachdem das Acetanilid eingetragen, wird das Gemisch so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine herausgenommene Probe sich vollständig im Wasser, und auch auf Zusatz verdünnter Kalilauge oder Ammoniak löst. Die Umwandlung in die Sulfosäure ist gewöhnlich im 2—3 Stunden eine vollständige. Hierauf vermischt man diese Lösung der Acetylsulfanilsäure noch mit weiteren 2 Theilen Englischer Schwefelsäure. Dieses wohl durchschüttelte Gemisch wird unter 0° abgekühlt und hierauf 1 Molekül rauchender Salpetersäure, der ein gleiches Volumen Englischer Schwefelsäure zugegeben war, mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur + 5° nicht überschritten wurde.

Die tiefgelb gefärbte Flüssigkeit wurde auf Eis gegossen und einige Tage stehen gelassen. Die Ausscheidung der Nitrosulfanilsäure erfolgt manchmal sofort, manchmal nach einigem Stehen, je nachdem man mehr oder weniger Eis anwandte. Beim längeren Stehen der sauren Flüssigkeit spaltet sich die Acetylgruppe ab, was sich deutlich durch den Geruch nach Essigsäure kundgibt. Nach dem Vermischen mit Alkohol tritt auch der Geruch nach Essigäther deutlich auf.

Das dicke Gemenge wurde darauf mit Alkohol vermischt und abgesogen.

Es hinterbleibt eine gelbe Masse, welche in womöglichst wenig Wasser gelöst wird. Da es sich nun zeigte, dass die Nitrosulfanilsäure durch Salzsäuregas aus ihrer wässerigen Lösung ausgeschieden wurde, so wurde diese Eigenschaft zur Reindarstellung derselben benützt.

Es wird demnach in die wässerige Lösung der Nitrosulfanilsäure Salzsäuregas geleitet, worauf sich fast die gesammte Säure wieder abscheidet.

Die so durch wiederholtes Lösen im Wasser und Ausfällen mit Salzsäuregas gereinigte Nitrosulfanilsäure, bildete kleine gelbe Nadeln. Sie wurde bei 100° C. getrocknet, als Salzsäure frei befunden, der Analyse unterworfen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung

$$C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NO_2 \\ SO_3H \end{cases}$$

der Nitrosulfanilsäure.

I. 0·230 gr. Substanz lieferten 0·28 gr. Kohlensäure und 0·061 gr. Wasser.

0·2364 gr. Substanz gaben ein Volum von 27 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstande von 736 mm. und einer Temperatur von 17·5°.

0·3128 gr. Substanz gab 0·342 gr. Baryumsulfat.

II. 0·255 gr. Substanz lieferten 0·31 gr. Kohlensäure und 0·068 gr. Wasser.

0·1848 gr. Substanz gab 0·1964 gr. Baryumsulfat.

Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NO_2\\SO_3H\end{cases}$		Gefunden: I.	II.
Kohlenstoff	33·02 %	33·20 %	33·19 %
Wasserstoff	2·74 %	2·94 %	2·96 %
Stickstoff	12·84 %	13·05 %	
Schwefel	14·67 %	15·01 %	14·59 %
Sauerstoff	36·69 %		

Sie krystallisirt in gelb gefärbten Nadeln, welche leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser löslich sind. Schwerer löslich ist die Säure in kaltem leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich im Aether. In verdünnter Salzsäure ist sie löslich, in concentrirter jedoch fast unlöslich. Diese Eigenschaft lässt sich vorzüglich zur Reinigung der Säure verwenden. Die wässerige Lösung der Säure ist dunkelrothgelb. Sie giebt weder mit Baryumchlorid noch mit Ammoniak oder mit kohlensaurem Natrium einen Niederschlag. Auf Zusatz von kohlensaurem Kali oder Ätzkali scheidet sich das in diesen Fällungsmitteln unlösliche Kaliumsalz in Form schöner gelber Krystallblättchen ab.

Beim Kochen mit Kalilauge entwickelt sich Ammoniak und es wird das Kalisalz einer Orthonitrophenolparasulfosäure gebildet, was schon Nietzki und Benckiser[1]) beobachtet haben.

---

[1]) B. 18. 294.

a) Abspaltung der Sulfogruppe.

Die Abspaltung der Sulfogruppe wurde Behufs Bestimmung der Stellung der Nitrogruppe zur Amidogruppe ausgeführt. Schon Nietzki und Benckiser [1]) erhielten Orthonitranilin, indem sie Nitrosulfanilsäure mit Salzsäure von 1·25 spec. Gew. auf 180° erhitzten. Sie erhielten im Kleinen befriedigende Resultate. So bekamen sie aus 2 gr. des Kaliumsalzes 0·8 gr. fast reinen Orthonitranilins, während die Ausbeute der Theorie nach 1·06 gr. betragen sollte.

Die Wiederholung obgenannten Versuches wurde in der Absicht studirt, ob die Reaction bei Anwendung der freien Säure auch glatt verlaufe und ob dieselbe auch auf andere Weise möglich sei.

1. Zuerst wurde der Versuch von Nietzki und Benckiser wiederholt.

2 gr. Nitrosulfanilsäure wurden mit 10 gr. Salzsäure von spec. Gew. 1·25 erhitzt. [2])

Die Ausbeute war anstatt der Theorie 1·26 gr.

1. Versuch bei 170—180° — 0·8 gr. Orthonitranilin.
2. Versuch bei 160—170° — 0·85 gr. Orthonitranilin.

2. Wurde anstatt der verdünnten Salzsäure verdünnte Schwefelsäure angewandt. Auch diese Methode führte zu guten Resultaten.

2 gr. Nitrosulfanilsäure lieferten mit der 10fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) nach 2stündigem Erhitzen:

1. Versuch bei 170—180° — 0·8 gr. Orthonitranilin.
2. Versuch bei 160—170° — 0·85 gr. Orthonitranilin.

3. Wurde die Säure mit Wasser im geschlossenen Rohre während 3—4 Stunden erhitzt. Auch diese Methode führte zu günstigen Ausbeuten.

2 gr. Nitrosulfanilsäure mit der 10fachen Wassermenge erhitzt gaben:

1. Versuch bei 170—180° — 0·9 gr. Orthonitranilin.
2. Versuch bei 160—170° — 1·0 gr. Orthonitranilin.

---

[1]) B. 18. 294.

[2]) Etwa 2 Stunden.

b) **Abspaltung der Amidogruppe.**

Schon Nietzki und Benckiser[1]) beobachteten während des Kochens der Nitrosulfanilsäure mit Kalilauge das Entweichen von Ammoniak und die Bildung eines in Nadeln krystallisirenden Kalisalzes. Sie sprachen die Vermuthung aus, dass es das Kalisalz einer Orthonitrophenolparasulfosäure sei. Da sie jedoch das Kalisalz nicht analysirten, so wurde diese Reaction näher untersucht.

Zu diesem Behufe wurde die Nitrosulfanilsäure mit einem Überschusse von conc. Kalilauge in einem Kolben so lange gekocht, bis kein Ammoniak in den entweichenden Dämpfen nachweisbar war. Nach längerem Stehen krystallisirte das Kalisalz in gelben Nadeln aus. Dasselbe wurde von der Mutterlauge befreit, mit verdünntem Alkohol gereinigt. Das so erhaltene Salz wurde einigemal umkrystallisirt.

Das reine Product krystallisirt in schönen Nadeln. Dieselben wurden bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen, welche folgende Zahlen gab:

I. 0·1111 Substanz gab 0·0656 gr. Kaliumsulfat.

0·197 gr. Substanz gaben ein Volum von 9 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 740 mm. und einer Temperatur von 12° C.

II. 0·1108 gr. Substanz lieferten 0·0658 gr. Kaliumsulfat.

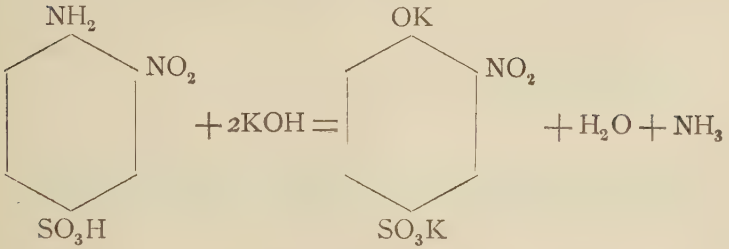
Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} OK \\ NO_2 \\ SO_3K \end{cases}$		Gefunden: I.	II.
Stickstoff	4·74%	5·27 %	
Kalium	26·44 %	26·46 %	26·61 %

Das analysirte Kalisalz erwies sich als identisch mit dem aus der Orthonitrophenolparasulfosäure dargestellten. Es hat sich demnach die Vermuthung bestätigt, dass durch Kochen mit Kalilauge, die Amidogruppe eliminirt und eine Orthonitrophenolparasulfosäure gebildet werde.

---

[1]) B. 18. 295.

Die Reaction verlauft demnach:



Es ist somit eine neue Bestätigung der Stellung der Gruppen in der Nitrosulfanilsäure erbracht.

c) Einwirkung von Reductionsmitteln auf die Nitrosulfanilsäure.

Um zu einer Orthophenylendiaminparasulfosäure zu gelangen wurde die Einwirkung verschiedener Reductionsmittel studirt.

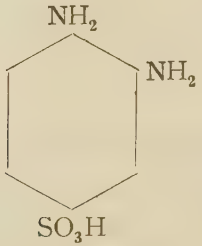
Wenn man die Nitrosulfanilsäure in Wasser löst, mit conc. Ammoniak versetzt und hierauf Schwefelwasserstoffgas bis zur Sättigung einleitet, so bleibt die Lösung tief rothgelb gefärbt. Die Schwefelammonium enthaltende Lösung wird zum Behufe der Zerstörung desselben mit conc. Salzsäure übersättigt und vom ausgeschiedenen Schwefel filtrirt. Das klare farblose Filtrat wurde dann etwas eingedampft und stehen gelassen. Schon nach einiger Zeit schiessen die fast farblosen Nadeln der Orthophenylendiaminparasulfosäure heraus.

Ferner wurde die Einwirkung von Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure versucht welche ebenfalls rasch einwirken.

Auch die Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure war glatt.

Zur Darstellung der Orthophenylendiaminparasulfosäure bediente ich mich des Zinnchlorürs und der Salzsäure, da die Einwirkung keine so stürmische ist.

II. Orthophenylendiaminparasulfosäure.



Die Säure wurde durch Reduction der Nitrosulfanilsäure mittelst Zinnchlorür und Salzsäure bereitet. Zu diesem Behufe wählte man auf ein Molekül Säure ein Molekül Zinnchlorür und zwei Mol. Salzsäure.

Zuerst wird das Zinnchlorür in Salzsäure gelöst, worauf man allmählig die berechnete Menge Nitrosulfanilsäure hinzusetzt. Hiebei wird keine neue Portion der Säure hinzugefügt, ehe nicht die vorhergehende vollständig entfärbt ist. Die Reaction wird hierauf auf dem Wasserbade unter Zusatz von Zinnstücken nach Verlauf einiger Stunden beendet. In die noch heisser filtrirte Lösung wird hierauf Salzsäuregas eingeleitet. Nach dem Erkalten krystallisirt die Säure ziemlich vollständig aus.

Die so erhaltene Orthophenylendiaminparasulfosäure erwies sich als unrein und Salzsäure haltig. Nach wiederholtem Umkrystallisiren wurde sie in fast farblosen Nadeln erhalten, welche sich als vollständig salzsäurefrei erwiesen. Sie wurden bei 100° getrocknet der Analyse unterworfen, welche die Formel bestätigte.

I. 0·202 gr. Substanz lieferten 0·285 gr. Kohlensäure und 0.814 gr. Wasser.

0·2175 gr. Substanz ergaben ein Volum von 29 cbcm.

Stickstoff bei einem Barometerstande von 730 mm. und einer Temperatur von 16° C.

0·2122 gr. Substanz gaben 0·27 gr. Baryumsulfat.

II. 0·224 gr. Substanz lieferten 0·318 gr. Kohlensäure und 0·091 gr. Wasser.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$		Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	38·297 %	38·47 %	38·71 %
Wasserstoff	4·255 %	4·47 %	4·51 %
Stickstoff	14·893 %	15·19 %	
Schwefel	17·021 %	17·47 %	
Sauerstoff	25·531 %		

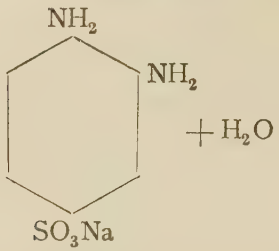
Die Orthophenylendiaminparasulfosäure krystallisirt aus Wasser wie aus Alkohol in schönen farblosen Nadeln. Sie erhalten beim schwachen Erwärmen eine schöne stahlblaue Färbung. Sie sind schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. In kaltem Alkohol sind sie fast unlöslich, in heissem schwerlöslich. Leicht löslich sind sie jedoch in verdünnten Lösungen der ätzenden und kohlensauren Alkalien unter Bildung der entsprechenden Salze.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit Baryumchlorid keinen Niederschlag. Salpetersaure Silberlösung wird etwas reducirt. Mit Eisenchlorid entsteht nur eine rothbraune Färbung ohne Abscheidung irgendwelcher Krystalle. Es wäre die Abscheidung von rothen Krystallen zu erwarten gewesen, da ja das Orthophenylendiamin einen prachtvoll krystallisirten Körper auf Zusatz von Eisenchlorid abscheidet. Es scheint demnach der Bildung dieses Körpers die besetzte Parastellung im Wege zu stehen.

Durch conc. Salpetersäure entsteht eine prachtvoll rothe Färbung, welche jedoch beim Kochen missfärbig braun wird.

Mit Krokonsäure und Rhodizonsäure entstehen dunkle Niederschläge der entsprechenden Azine. Doch reagirt sie weder mit Benzil noch mit Phenanthrenchinon.

a) **Orthophenylendiaminparasulfosaures Natron.**



Dasselbe wurde durch Lösen der Orthophenylendiaminparasulfosäure in der berechneten Menge kohlensauren Kalis in Wasser bereitet. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol und Wasser erhielt man farblose Krystalle.

Dieselben wurden im Exsiccator getrocknet.

I. 0·233 gr. Substanz verloren bei 100°, 0·0178 g. Wasser.

II. Berechnot für:

ein Mol. H_2O	Gefunden
Wasser 7·89 %	7·98 %

Die Natriumbestimmung wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz vorgenommen.

I. 0·1056 Substanz gaben 0·035 Natriumsulfat.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ SO_3Na \end{cases}$	Gefunden
Natrium . . . . . 10·954 %	10·74 %

Das Natronsalz krystallisirt leicht aus Wasser und Alkohol in farblosen Nadeln. Sie sind schwer in kaltem Wasser, leichter in heissem löslich. In heissem Alkohol sind sie schwer löslich.

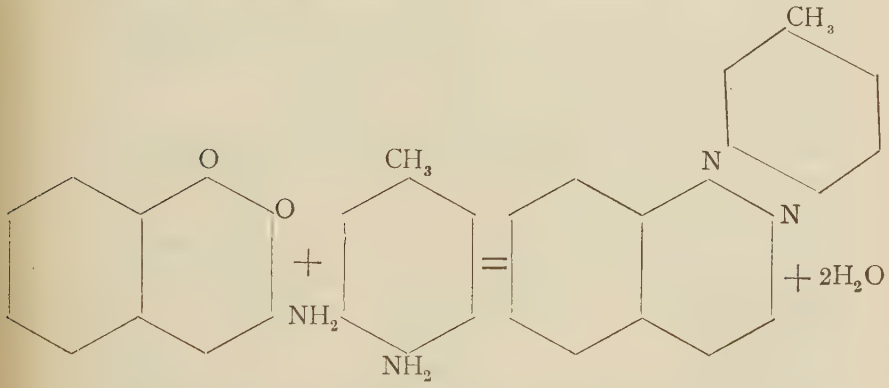
b) **Einwirkung von Krokonsäure auf Orthophenylendiaminparasulfosäure.**

Orthodiamine und Orthodiketone reagiren aufeinander unter Bildung von Verbindungen, welche Azine benannt werden. Hinsberg[1]) entdeckte diese Reaction und bezeichnete die dabei ent-

[1]) B. XIII. 1531.

stehenden Producte als Chinoxaline. Sie bilden sich unter Austritt von zwei Molekülen Wasser und enthalten einen Ring von 4 Kohlenstoffen und 2 Stickstoffatomen.

So zum Beispiel ist das β-Naphtylentoluchinoxalin, welches Hinsberg durch Vereinigung von β-Naphtochinon und Orthotoluylendiamin erhielt nach folgender Gleichung:



Mithin ist die Orthostellung der beiden Chinonsauerstoffe im β-Naphtochinon bewiesen.

Nietzki und Benckiser [1]) bedienten sich dieser Reaction zur Bestimmung der Stellung der Chinonsauerstoffe in der Krokonsäure.

Die Leichtigkeit nun, mit welcher die Krokonsäure mit Orthodiaminen unter Bildung dunkelgefärbter Niederschläge tritt, war auch der Beweggrund Nietzkis [2]) die Krokonsäure als allgemeines Reagens auf Orthodiamine vorzuschlagen.

Zum Nachweis der Orthostellung der Amidogruppen in der Orthophenylendiaminsulfosäure bediente ich mich deshalb ebenfalls der Krokonsäure.

Beim Versetzen einer verdünnten wässerigen Lösung der Orthophenylendiaminsulfosäure mit einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung von krokonsaurem Kali entsteht eine dunkle Färbung. Wendet man jedoch concentrirte Lösungen beider Reagentien an, so scheidet sich je nach der Concentration nach kürzerem oder längerem Stehen ein dunkler Niederschlag in

[1]) B.
[2]) B. XI. 600.

prachtvollen Nädelchen aus. Nachdem die Reaction zur vollständigeren Ausscheidung übern Tag stehen gelassen wurde, wurde dann Niederschlag filtrirt. Der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser dann mit verdünntem Weingeist gewaschen.

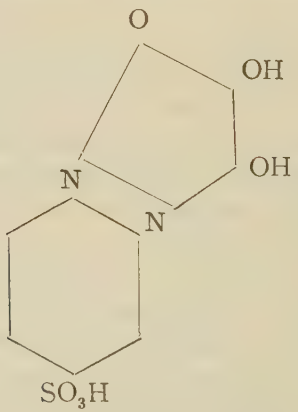
Die so rein dargestellte Substanz wurde bei 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen, welche folgende Resultate lieferte:

I. 0·2132 gr. Substanz gaben 0·347 gr. Kohlensäure und 0·0384 gr. Wasser.

II. 0·216 gr. Substanz lieferten ein Volum von 18 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 730 mm. und einer Temperatur von 17° C.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{cases} N \\ N \\ SO_3H \end{cases} > C_5H_2O_3$		Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	44·897 %	44·38 %	
Wasserstoff	2·040 %	2·00 %	
Stickstoff	9·523 %		9·46 %
Schwefel	10·884 %		
Sauerstoff	32·653 %		

Die Analyse bestätigte die Bildung der Krokophenazinsulfosäure, der demnach folgende Constitution zukommt:



Die Verbindung entstand demnach auf der Orthophenylendiaminsulfosäure und der Krokonsäure unter Austritt von Wasser nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}NH_2\\NH_2\\SO_3H\end{cases} + C_5O_3(OH)_2 =$$

$$= C_6H_3\begin{cases}N=\\N=\\SO_3H\end{cases} C_5O(OH)_2 + 2H_2O$$

Es ist hiemit die Orthostellung der Amidogruppen in der Orthophenylendiaminparasulfosäure bewiesen.

Das Azin stellt feine, im auffallenden Lichte prachtvoll dunkelgrün schimmernde Nädelchen dar. Dieselben sind im kalten Wasser ziemlich, im heissen leichter löslich. In kaltem Alkohol sind sie wenig, in heissem etwas mehr löslich. Durch verdünnte Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Auf Zusatz von Kalilauge im Überschusse scheidet sich wahrscheinlich ein 3 bas. Salz ab, welches jedoch wegen der schwierigen Reinigung nicht dargestellt wurde. Reductionsmittel wie z. B. Zinnchlorür und Salzsäure wirken ebenfalls auf das Azin unter Bildung einer amorfen Verbindung, deren Abscheidung jedoch ebenfalls nicht versucht wurde.

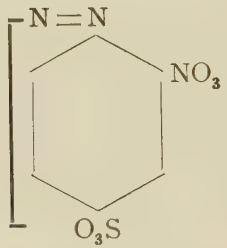
Die wässerige conc. Lösung des Azins reagirt in der Wärme noch mit Phenylhydrazin unter Bildung eines rothen krystallinischen Productes. Auch Hydroxylamin bildet ein krystallinisches Product. Beide Reactionen finden ihre Erklärung darin, dass die oberwähnten Reagentien auf den noch freien Chinonwasserstoff der Krokonsäure unter Bildung von Condensationsproducten einwirken.

Nietzki und A. W. Schmidt[1]) stellten das Azin mit Rhodizonsäure dar, welches auch im Wasser löslich ist. Die Azine der Sulfosäuren sind im Wasser löslich, was durch die Anwesenheit der Sulfogruppe bedingt ist, während die Azine der freien Orthodiamine fast unlöslich sind.

---

[1]) B. XXI. 1227.

III. Orthonitrodiazobenzolparasulfosäure.



Wenn man zu einer Lösung der Nitrosulfanilsäure salpetrigsaures Natron und dann Salzsäure setzt, so tritt ein heftiges Aufbrausen unter Entwicklung von Stickstoff auf. Es war deshalb auch hier eine Temperaturherabsetzung nöthig, damit die Reaction nicht so heftig verlaufe. Um nun aber etwaige Verunreinigung, welche durch Eintragen von Eis in die Reactionsmasse so oft bedingt ist, zu vermeiden, wurde die Reaction in einem Kolben vorgenommen, welcher in eine Kältemischung gesetzt war.

Das Verfahren, welches ich zur Darstellung der Diazoverbindung einschlug, war folgendes:

1 Molekül Nitrosulfanilsäure wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure übersättigt. Diese Lösung wird in der Kältemischung auf — 5° C. abgekühlt. Hierauf wird eine Lösung von 1 Molekül salpetrigsauren Natron im Wasser gelöst, filtrirt, etwas abgekühlt und dann auf einmal zu der gut gekühlten klaren Lösung der Nitrosulfosäure hinzugefügt. Nach einigen Augenblicken entfärbt sich die vorher dunkelrothgelb gefärbte Flüssigkeit fast vollständig unter Abscheidung von prachtvollen, gelbgefärbten Nadeln. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser und hierauf mit Alkohol gewaschen.

Die so rein dargestellte Verbindung wurde im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

I. 0·219 gr. Substanz gaben 0·254 gr. Kohlensäure und 0·034 gr. Wasser.

0·1708 gr. Substanz lieferten 28·2 cbcm Stickstoff bei einem Barometerstande von 751·7 mm. und 20° C.

0·212 gr. Substanz gab 0·2176 gr. Baryumsulfat.

II. 0·2352 gr. Substanz lieferten 0·272 gr. Kohlensäure und 0·027 gr. Wasser.

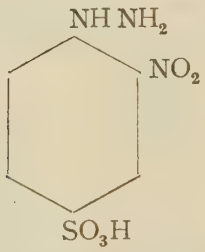
0·177 gr. Substanz gab 27·4 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstande von 752 mm. und 13° C.

Berechnet für $C_6H_3 \begin{matrix} NO_2 \\ NN \\ SO_3 \end{matrix}$		Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	31·441 %	31·63 %	31·53 %
Wasserstoff	1·311 %	1·72 %	1·31 %
Stickstoff	18·340 %	18·77 %	18·78 %
Schwefel	13·973 %	14·09 %	
Sauerstoff	34·934 %		

Die Orthonitrodiazosulfosäure besteht aus prachtvollen, orange-gelb gefärbten Nadeln, welche beim längeren Stehen am Lichte einen braunen Anflug bekommen. Sie sind im kalten Wasser fast gar nicht löslich. Kocht man sie jedoch mit Wasser, so tritt eine heftige Stickstoffentwicklung ein. Nach einigem Kochen hört dann die Gasentwicklung auf, und es resultirt eine dunkelrothgelbgefärbte Lösung, welche wahrscheinlich die Orthonitrophenolsulfosäure enthält. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich. Beim Kochen mit Alkohol tritt eine analoge Zersetzung ein, nur dass dann in der Lösung wahrscheinlich Metanitrobenzolsulfosäure ist.

Beim Erhitzen zersetzen sich die Krystalle ziemlich heftig.

IV. Orthonitrohydrazinbenzolparasulfosäure.



Da die Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die Orthonitrodiazosulfosäure eine sehr heftige ist, so bediente ich mich der Methode von V. Meyer und Lecco.[1]) Ich verfuhr bei der Darstellung der Hydrazinverbindung wie folgt:

40 Theile Zinnchlorür wurden in 50 Theilen 35 % Salzsäure gelöst. Die filtrirte, klare Lösung wurde in einen geräumigen Kolben gebracht und in demselben in einer Kältemischung auf — 5° abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde nun portionweise eine gutgekühlte Mischung von in Wasser suspendirter Orthonitrodiazobenzolparasulfosäure mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur nicht über + 2° stieg. Trotz dieser Vorsichtsmassregel konnte eine geringe Stickstoffentwicklung nicht vermieden werden.

Die vollständige Umwandlung lässt sich mit Sicherheit unter dem Mikroskope verfolgen. Die orangegelben Nadeln sind dann nämlich vollständig verschwunden, indessen kleinere hellgelbe Nadeln der Hydrazinverbindung aufgetreten sind.

Die so erhaltene noch etwas verunreinigte Hydrazinverbindung wurde abfiltrirt und mit etwas Wasser gewaschen. Der

[1]) B. XVI. 2976.

leichten Wasserlöslichkeit der Substanz wegen bediente ich mich folgenden Reinigungsverfahrens, welches sich auf der leichten Löslichkeit in verdünnter wässeriger Lösung von kohlensaurem Natron, und Schwerlöslichkeit in Salzsäure basirt. Die unreine Säure wurde demnach in verdünnter Lösung von kohlensaurem Natrium gelöst. Zu der prachtvoll tief-gelbroth gefärbten Lösung wurde nach und nach Salzsäure hinzugefügt, bis eine stark saure Reaction eintrat. Hiebei verschwindet die dunkle Färbung nach und nach vollständig. Mit jedem Tropfen Salzsäure wird ein prachtvoll glitzerndes Blättchen ausgeschieden. Zum Schlusse findet man den grössten Theil der Verbindung als ein Haufwerk von Blättchen am Boden des Gefässes ausgeschieden.

Die so dargestellte Verbindung ist vollkommen rein. Die Ausbeute erfährt jedoch einen ziemlich bedeutenden Verlust bei dieser Reinigung, da man nicht ganz die theilweise Lösung vermeiden kann.

Die Substanz wurde bei 100° C. getrocknet der Analyse unterworfen, welche folgende Zahlen lieferte:

I. 0·208 gr. Substanz lieferten 0·241 gr. Kohlensäure und 0·0621 gr. Wasser.

0·1698 gr. Substanz gab ein Volum von 26·4 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstande von 750 mm. und einer Temperatur von 10° C.

0·219 gr. Substanz gab 0·223 gr. Baryumsulfat.

II. 0·1842 gr. Substanz lieferten 0·2096 gr. Kohlensäure und 0·054 gr. Wasser.

0·1658 gr. Substanz gab ein Volum von 26·6 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstande von 752 mm. und einer Temperatur von 16° C.

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}NHNH_2\\NO_2\\SO_3H\end{matrix}$		Gefunden I.	Gefunden II.
Kohlenstoff	30·901 %	31·59 %	30·97 %
Wasserstoff	3·004 %	3·33 %	3·25 %
Stickstoff	18·025 %	18·40 %	18·45 %
Schwefel	13·733 %	13·98 %	
Sauerstoff	34·334 %		

Die Orthonitrohydrazinparasulfosäure krystallisirt in Nädel-

chen und Blättchen. Sie ist in kaltem schwer, in heissem Wasser leichter löslich. In Alkohol ist sie fast unlöslich. Leicht ist sie dagegen in allen freien wie auch kohlensauren Alkalien zu dunkelgelbroth gefärbten Flüssigkeiten löslich, welche die entsprechenden Salze enthält. Neutralisirt man jedoch die Lösung mit Salzsäure, so fällt die Hydrazinverbindung unverändert wiederum heraus, welche Eigenschaft zur Reinigung der Substanz benützt werden kann.

In der wässerigen Lösung erzeugt Baryumchlorid keinen Niederschlag. Salpetersaure Silberlösung wie auch alkalische Kupferlösung wird stark reducirt, wodurch sich die Hydrazinverbindung deutlich zu erkennen gibt.

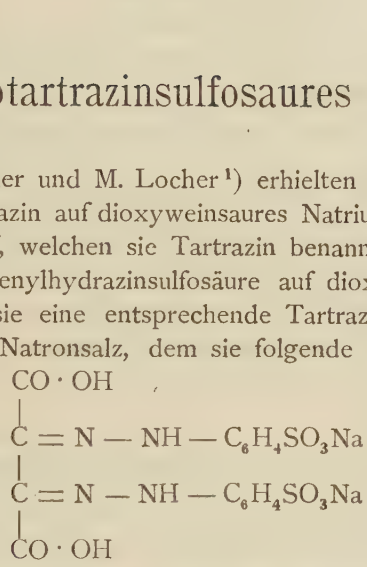
Aus concentrirter wässeriger Lösung wird sie durch concentrirte Salzsäure fast gänzlich wieder abgeschieden.

Mit dioxyweinsaurem Natron reagirt sie leicht unter Bildung eines Tartrazinfarbstoffes, der in Weiterem beschrieben wird.

Reductionsmittel wirken auf sie leicht und auch ziemlich heftig unter Bildung einer Orthoamidohydrazinbenzolparasulfosäure ein.

V. Nitrotartrazinsulfosaures Natrium.

J. H. Ziegler und M. Locher[1]) erhielten durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf dioxyweinsaures Natrium einen schönen gelben Farbstoff, welchen sie Tartrazin benannten. Durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf dioxyweinsaures Natrium erhielten sie eine entsprechende Tartrazinsulfosäure. Sie analysirten das Natronsalz, dem sie folgende Formel beilegten.



Es war demnach von Interesse durch Einwirkung der Orthonitrohydrazinsulfosäure auf dioxyweinsaures Natrium ebenfalls zu einer entsprechenden Nitrotartrazinsulfosäure zu gelangen.

Wird dioxyweinsaures Natrium mit verdünnter Salzsäure versetzt und hierauf mit einer wässerigen Lösung der Nitrohydrazinsulfosäure versetzt, so wird die gelbliche Lösung rothgelb. Auch beim längeren Stehen einer solchen verdünnten Lösung scheiden sich keine Krystalle ab. Setzt man jedoch Kochsalz hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit ein voluminöser gelb gefärbter Niederschlag aus.

Um deshalb eine zu grosse Verdünnung zu vermeiden, wurde zu der salzsauren Lösung der Dioxyweinsäure direkt Nitrohydrazinsulfosäure eingetragen. Die Mischung wurde dann bis zur vollständigen Lösung gekocht. Man erhielt auf diese Weise eine klare, satt rothgelb gefärbte Flüssigkeit. Zur Dar-

[1]) B. XX. 834.

stellung wählte ich das Verhältniss von zwei Molekülen der Nitrohydrazinsulfosäure auf ein Molekül dioxyweinsaures Natron. Und zwar nahm ich auf 10 Theile der Nitrohydrazinsulfosäure 5·62 Theile dioxyweinsaures Natrium.

Nachdem die Reaction beendet war, setzte ich zu der klaren Lösung etwas Chlornatrium hinzu. Nach einiger Zeit schied sich das Natronsalz aus, welches abfiltrirt wurde. Nachdem dasselbe von der Mutterlauge befreit war, wurde dasselbe wieder in wenig Wasser gelöst und die Operation des Ausfällens zweimal wiederholt. Zuletzt krystallisirte ich sie schliesslich noch einigemale aus höchst concentrirter wässeriger Lösung aus.

Das so dargestellte reine Praeparat war krystallinisch, es wurde bei 100° getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

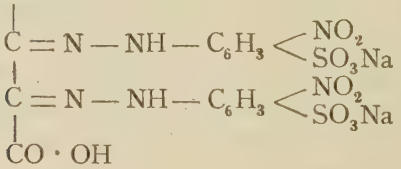
I. 0·1518 gr. Substanz lieferten 0·1746 gr. Kohlensäure und 0·028 gr. Wasser.

II. 0·1669 gr. Substanz ergaben ein Volum von 20 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 739 mm. und einer Temperatur von 12° C.

III. 0·211 gr. Substanz lieferte 0·162 gr. Baryumsulfat.

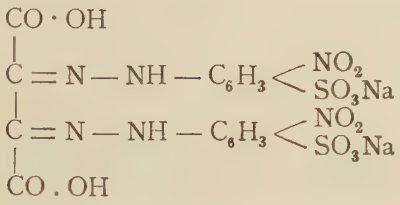
0·1084 gr. Substanz lieferten 0·0248 gr. Natriumsulfat.

Berechnet für $C_{16}H_{10}N_6S_2O_{14}Na_2$



		Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	30·967 %	31·20 %		
Wasserstoff	1·612 %	2·04 %		
Stickstoff	13·548 %		14·02 %	
Schwefel	10·322 %			10·54 %
Natrium	7·419 %			7·41 %
Sauerstoff	36·129 %			

Der analysirten Natriumverbindung kommt demnach folgende Formel zu:



Die Verbindung kann als Dinitrotartrazindisulfosauresdikaliumsalz aufgefasst werden.

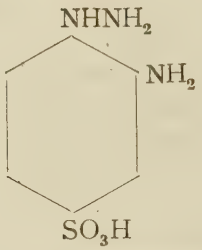
Der so dargestellte Farbstoff ist stark rothsichig und deshalb für eine praktische Verwerthung unbrauchbar. Er stellt ein krystallinisches gelbrothes Pulver dar, welches in kaltem wie in heissem Wasser leicht löslich ist. In kaltem wie in heissem Alkohol ist er schwer löslich. Leicht löslich ist er dagegen in allen verdünnten kohlensauren wie auch Aetz-Alkalien zu dunkel rothgelb gefärbten Flüssigkeiten.

In koncentrirter Kalilauge löst er sich hingegen zu einer prachtvoll dunkelgrüngefärbten Lösung, welche jedoch auf Zusatz von Wasser im Überschuss wieder roth wird. Wahrscheinlich liegt hier die Bildung eines mehrbasischen leicht zersetzlichen Salzes vor, dessen Untersuchung jedoch nicht unternommen wurde.

Die wässerige Lösung des Tartrazins liefert mit Baryumchlorid einen starken Niederschlag des betreffenden Barytsalzes. Calciumchlorid erzeugt auch einen, jedoch geringeren Niederschlag, da derselbe leichter löslich ist. Mit Silbernitrat entsteht ein rother Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist.

Reductionsmittel wirken ziemlich heftig auf den Farbstoff. Die dabei entstehenden Producte wurden nicht weiter untersucht.

VI. Orthoamidohydrazinbenzolparasulfosäure



Wenn man die Nitrohydrazinverbindung mit Zink und Salzsäure behandelt, so wird die Lösung bald entfärbt. Die Reaction ist jedoch ziemlich stürmisch. Bei Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure jedoch erhält man ein schön krystallisirtes Product.

Um die Verbindung direkt aus der Nitrodiazobenzolparasulfosäure zu gewinnen, verfuhr ich folgendermassen.

Die Nitrohydrazinbenzolparasulfosäure wird wie früher schon angegeben bereitet. Nachdem also die Nitrodiazobenzolsulfosäure zur Hydrazinverbindung reducirt ist, wird dieselbe nicht filtrirt. Zu der Reactionsmasse wird Zinn und Salzsäure hinzugefügt, und am Wasserbade unter Zusatz des jeweilig verbrauchten Zinnes so lange erwärmt, bis die Mischung farblos wird. In die heiss filtrirte Lösung wird hierauf Salzsäuregas eingeleitet, worauf sich nach einiger Zeit prachtvolle Kryställchen abschieden.

Dieselben wurden abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen und unter dem Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen, da sie sich als leicht zersetzlich bei höherer Temperatur erwiesen.

Die lufttrockene Substanz wurde der Analyse unterworfen, welche folgende Zahlen ergab:

1. 0·185 gr. Substanz lieferten 0·1886 Kohlensäure und 0·082 gr. Wasser.

2. 0·163 gr. Substanz ergaben ein Volum von 23 cbcm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 739·5 mm. und einer Temperatur von 14° C.

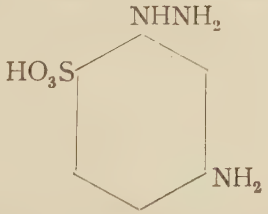
3. 0·1672 gr. Substanz lieferten 0·0926 gr. Silberchlorid.

Die analytischen Resultate bestätigten die Formel.

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}NHNH_2\\NH_2\\SO_3H\end{matrix}\cdot ClH\cdot H_2O$		Gefunden		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	27·961 %	27·80 %		
Wasserstoff . . .	4·660 %	4·92 %		
Stickstoff	16·310 %		16·398 %	
Schwefel	12·427 %			
Chlor	13·786 %			13·70 %
Sauerstoff	24·854 %			

Die Analyse bestätigte die Formel $C_6H_3\begin{matrix}NHNH_2 & 1\\NH_2 & 2\\SO_3H & 4\end{matrix}$

Diese Verbindung ist demnach mit der von Limpricht[1]) erhaltenen Amidobenzolhydrazinsulfosäure isomer, welcher folgende Constitution zukommt.



Die Orthoamidohydrazinbenzolparasulfosäure krystallisirt in schönen kleinen weissen Prismen, welche bereits gegen 100° zersetzt werden. Sie sind in kaltem Wasser leicht, in heissem leichter löslich. Der Lösung geht eine schwache Rothfärbung voraus, welche jedoch nach dem Erwärmen missfärbig wird. Diese Färbung ist jedoch so gering, dass man annehmen kann, dass sie ohne Zersetzung löslich ist. In kaltem Alkohol wird sie fast nicht, in heissem nur wenig gelöst. Leicht ist sie da-

[1]) B. XVIII. 2193.

gegen in verdünnten kohlensauren Alkalien so wie Ätzalkalien löslich unter Bildung der entsprechenden Salze.

Die wässerige Lösung giebt keinen Niederschlag mit Baryumchlorid. Salpetersaure, Silberlösung wie auch alkalische Kupferlösung wird stark reducirt. Auf Zusatz von einigen Tropfen conc. Salpetersäure tritt eine rothe Färbung auf, welche wahrscheinlich von einem Oxydationsproducte herrührt.

Auf Zusatz einer Lösung von Krokonsäure entsteht eine dunkle Färbung aus der nach einiger Zeit dunkle Krystalle eines Azines auskrystallisieren. Diese Reaction geht auch mit Rhodizonsäure leicht von Statten.

Zusammenstellung der Resultate der Arbeit.

I. Die freie Nitrosulfanilsäure wird durch Nitration der Acetylsulfanilsäure gewonnen. Sie hat folgende Constitution:

$$C_6H_3\begin{matrix}NH_2 & 1\\ NO_2 & 2\\ SO_3H & 4\end{matrix}$$

a) Die Sulfogruppe der Nitrosulfanilsäure spaltet sich ausser durch Erhitzen mit Salzsäure auch durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Wasser ab unter Bildung von Orthonitranilin

$$C_6H_4\begin{matrix}NH_2 & 1\\ NO_2 & 2\end{matrix}$$

b) Dureh Kochen der Nitrosulfanilsäure mit Kalilauge wird die Amidogruppe unter Entwicklung von Ammoniak eliminirt und es bildet sich das Dikaliumsalz der Orthonitrophenolparasulfosäure von der Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{matrix}OK & 1\\ NO_2 & 2\\ SO_3K & 4\end{matrix}$$

c) Schwefelammonium, Zink und Salzsäure, Zinn und Salzsäure wie auch Zinnchlorür und Salzsäure reduciren die Nitrosulfanilsäure zu.

II. Orthophenylendiaminparasulfosäure

$$C_6H_3\begin{matrix}NH_2 & 1\\ NH_2 & 2\\ SO_3H & 4\end{matrix}$$

Sie ist einbasisch und bildet gut krystallisirende Salze.

a) Orthophenylendiaminparasulfosaures Natron

$$C_6H_3\begin{matrix}NH_2 & 1\\ NH_2 & 2\\ SO_3K & 4\end{matrix}\cdot H_2O$$

b) Durch Einwirkung der Krokonsäure wurde ein Azin dargestellt, durch welches die Orthostellung der Amidogruppen der Säure bewiesen ist. Es hat die Zusammensetzung:

$$C_6H_3 \begin{cases} N \\ N \\ SO_3H \end{cases} C_5O_3H_2$$

III. Orthonitrodiazobenzolparasulfosäure

$$C_6H_3 \begin{matrix} NN \\ NO_2 \\ SO_3 \end{matrix}]$$

Entsteht durch Diazotirung der Nitrosulfanilsäure.

IV. Orthonitrohydrazinbenzolparasulfosäure

$$C_6H_3 \begin{matrix} NHNH_2 & 1 \\ NO_2 & 2 \\ SO_3H & 4 \end{matrix}$$

entsteht durch Reduction der Orthonitrodiazobenzolparasulfosäure.

V. Nitrotartrazinsulfosaures Natron

$$\begin{matrix} COOH \\ | \\ C = N - NH - C_6H_3 < \begin{matrix} NO_2 \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ C = N - NH - C_6H_3 < \begin{matrix} NO_2 \\ SO_3Na \end{matrix} \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

Gelber Farbstoff, welcher aus Orthonitrohydrazinbenzolparasulfosäure und dioxyweinsaurem Natron entsteht.

VI. Orthoamidohydrazinbenzolparasulfosäure

$$C_6H_3 \begin{matrix} NHNH_2 & 1 \\ NH_2 & 2 \\ SO_3H & 4 \end{matrix}$$

entsteht aus der Orthonitrohydrazinbenzolparasulfosäure durch Reduction.